

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 08 March 2001 (08.03.01)	
International application No.: PCT/JP00/05844	Applicant's or agent's file reference: P737PCT
International filing date: 30 August 2000 (30.08.00)	Priority date: 31 August 1999 (31.08.99)
Applicant: YAMAMOTO, Koji et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
21 December 2000 (21.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KOTANI, Etsuji
Sumisei Naniwasuji Honmachi
Building
3-2, Utsubohonmachi 2-chome
Nishi-ku
Osaka-shi
Osaka 550-0004
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 03 November 2000 (03.11.00)	
Applicant's or agent's file reference P737PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/05844	International filing date (day/month/year) 30 August 2000 (30.08.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)
Applicant KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
31 Augu 1999 (31.08.99)	11/246299	JP	20 Octo 2000 (20.10.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Magda BOUACHA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

(54) PRODUCTION OF AROMATIC HYDROCARBON

(11) 5-331078 (A) (43) 14.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-170204 (22) 4.6.1992 (33) JP (31) 92p.103834 (32) 31.3.1992
 (71) NIKKO KYODO CO LTD (72) YASUKAZU SATO(3)
 (51) Int. Cl⁵. C07C15/02, B01J29/02, C07C5/41

PURPOSE: To obtain an aromatic hydrocarbon with reducing the formation of by-products, low-reactive hydrocarbons such as ethane, in high conversion rate and in high aromatic selectivity, also with high catalytic activity retained for a long time, from a feedstock consisting mainly of an aliphatic and/or alicyclic hydrocarbon.

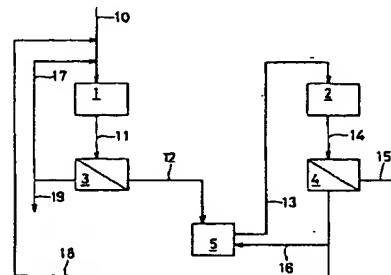
CONSTITUTION: A feedstock containing $\geq 50\text{wt.}\%$ of a 2-7C aliphatic and/or alicyclic hydrocarbon is brought into contact with a crystalline aluminosilicate 14-35 in the atom ratio Si/Al and 30-350 in the atom ratio Si/Zn followed by a transition metal-incorporated crystalline aluminosilicate 14-35 in the atom ratio Si/Al and 30-350 in the atom ratio Si/Zn, thus obtaining the aromatic hydrocarbon.

(54) SEPARATION AND PURIFICATION OF 2,6-DIISOPROPYLNAPHTHALENE

(11) 5-331079 (A) (43) 14.12.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-133764 (22) 26.5.1992
 (71) KOBE STEEL LTD (72) KATSUHIKO TSUZUKAGO(1)
 (51) Int. Cl⁵. C07C15/24, B01D9/02, C07C7/14

PURPOSE: To easily obtain high-purity 2,6-diisopropyl-naphthalene in high yield by putting to separation and purification a feedstock mixture of 2,6-diisopropyl-naphthalene and 2,7-diisopropyl-naphthalene using a cooling crystallization method with a specific equipment.

CONSTITUTION: The first crystallizer 1 is fed with a feedstock mixture in the form of a solution comprising 2,6-diisopropyl-naphthalene (DIPN) and 2,7-DIPN via a piping 10 to carry out crystallization to produce a crystal-containing slurry, which is, in turn, fed to a filter press 3 where a press squeezing is made at $\geq 50\text{atm}$ (pref. 80-300atm) to effect solid-liquid separation to produce a crude crystal containing $\geq 90\text{wt.}\%$ of 2,6-DIPN. A feedstock solution for purification is then prepared by dissolving this crude crystal in a solvent, and crystallized in the second crystallizer 2 to produce a 2,6-DIPN-contg. crystal slurry, which is, in turn, put to solid-liquid separation using a centrifugal separator 4, thus obtaining the objective compound containing $\geq 99\text{wt.}\%$ of 2,6-DIPN.

**(54) PRODUCTION OF PURIFIED NAPHTHALENE**

(11) 5-331080 (A) (43) 14.12.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-157552 (22) 25.5.1992
 (71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD (72) TADATAKA ISHIKAWA(3)
 (51) Int. Cl⁵. C07C15/24, B01J29/08, C07C7/04, C07C7/17//C07B61/00

PURPOSE: To efficiently, economically obtain low-sulfur naphthalene with high purity by heating a crude naphthalene containing benzothiophene as an impurity in the presence of a solid acid catalyst followed by distillation.

CONSTITUTION: Firstly, a crude naphthalene containing benzothiophene as an impurity is treated under heating pref. at 90-110°C in the presence of a solid acid catalyst (pref. Y-type zeolite). Thence, normally, after removing the catalyst from the treatment liquor, the liquor is put to distillation to obtain the objective compound. It is recommended that the amount of the catalyst to be used be 3-10wt.% based on the crude naphthalene in the case that the total basic nitrogen and total sulfur contents of the crude naphthalene are 5-10ppm and 500-2000ppm, respectively, or 10-30wt.% based on the crude naphthalene in the case that the total basic nitrogen and total sulfur contents are 100-300ppm and 4000-5000ppm, respectively.

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 06 JUL 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P 7 3 7 P C T	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ I P E A / 4 1 6)を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 5 8 4 4	国際出願日 (日.月.年) 3 0 . 0 8 . 0 0	優先日 (日.月.年) 3 1 . 0 8 . 9 9
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C 0 7 C 1 5 / 2 4, C 0 7 C 7 / 1 4, C 0 7 B 6 3 / 0 0		
出願人(氏名又は名称) 株式会社神戸製鋼所		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 2 1 . 1 2 . 0 0	国際予備審査報告を作成した日 2 2 . 0 6 . 0 1		
名称及びあて先 日本国特許庁 (I P E A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 守安 智	4 H	8 5 1 9
	電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

1-9

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲

9

有

請求の範囲

1-8

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-9

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP, 5-331079, A (株式会社神戸製鋼所)

(14. 12. 93)

文献2: JP, 9-176054, A (株式会社神戸製鋼所)

(08. 07. 97)

文献3: JP, 9-278682, A (三菱瓦斯化学株式会社)

(28. 10. 97)

文献4: JP, 48-5767, A (帝人株式会社)

(24. 01. 73)

文献5: JP, 48-22449, A (帝人株式会社)

(22. 03. 73)

請求の範囲第1項、第3項、第4項、第8項

国際調査報告で引用された文献1-5より進歩性を有しない。

文献1-5には、各種のジアルキルナフタレン異性体を含む混合物から2, 6-ジアルキルナフタレンを分離精製するにあたり、複数の精製手段を組み合わせることが記載されている。文献1には冷却晶析したのち圧搾濾過(50気圧以上の圧力で行うことが記載されている)により固液分離すること、文献2には冷却晶析したのち固液分離すること、文献2, 3には固液分離により得られた結晶を適当なリンス液で洗浄すること、文献4, 5には冷却晶析し、析出した結晶を溶剤で洗浄すること(文献5では炭素数5~10の脂肪族炭化水素で洗浄している)がそれぞれ記載されている。従って何れも公知の精製手段を組み合わせることにより、ジアルキルナフタレンの一種であるジメチルナフタレンの、異性体含有混合物から2, 6-ジメチルナフタレンを精製することは、当業者であれば容易に想到し得たものである。

請求の範囲第2項

国際調査報告で引用された文献1-5より進歩性を有しない。

請求の範囲第1項、第3項、第4項、第8項への説明を参照。

固液分離に際し、洗浄処理を複数回行うこと、第2回以降の洗浄処理で得られる洗浄母液の全部または一部を、該洗浄より前の洗浄処理に用いる溶剤とすることは、普通に行われることであり、当業者であれば容易に想到し得たものである。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

請求の範囲第5項－第7項

国際調査報告で引用された文献1－5より進歩性を有しない。

請求の範囲第1項、第3項、第4項、第8項への説明及び同第2項への説明を参照。

文献2の実施例には、2, 6－ジメチルナフタレン含有量40%、2, 7－ジメチルナフタレン含有量16%、その他の異性体44%からなる混合物から2, 6－ジメチルナフタレンを精製することが記載されている。当該技術分野では、2, 6－ジメチルナフタレン含有量が低い混合物からの2, 6－ジメチルナフタレンの精製も普通に行われることである。またどのような純度の2, 6－ジメチルナフタレン混合物を用いて、どのような手段により、どのくらいの割合まで精製を行うのかは、当業者が適宜決定する事項である。

請求の範囲第9項

国際調査報告で引用された文献1－5に対して新規性及び進歩性を有する。

文献1－5には、圧搾濾過手段としてチューブプレスが有効であることが記載されていないし、しかもその点は当業者といえども容易に想到し得ないものである。



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
(P C T 1 8 条、P C T 規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 P 7 3 7 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 5 8 4 4	国際出願日 (日.月.年) 3 0 . 0 8 . 0 0 .	優先日 (日.月.年) 3 1 . 0 8 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) 株式会社神戸製鋼所		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C15/24, C07C7/14, C07B63/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C15/24, C07C7/14, C07B63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 5-331079, A (株式会社神戸製鋼所) 14. 12月. 1993 (14. 12. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8 9
Y A	JP, 9-176054, A (株式会社神戸製鋼所) 8. 7月. 1997 (08. 07. 97) 特許請求の範囲 & EP, 939068, A1	1-8 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 10. 00

国際調査報告の発送日

31. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 智

4H

8519

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 9-278682, A (三菱瓦斯化学株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 特許請求の範囲、段落番号【0016】 &US, A, 5948949	1-8 9
Y A	J P, 48-5767, A (帝人株式会社) 24. 1月. 1973 (24. 01. 73) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8 9
Y A	J P, 48-22449, A (帝人株式会社) 22. 3月. 1973 (22. 03. 73) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8 9

1107
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P737PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05844	International filing date (day/month/year) 30 August 2000 (30.08.00)	Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 15/24, 7/14, C07B 63/00		
Applicant KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 21 December 2000 (21.12.00)	Date of completion of this report 22 June 2001 (22.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

ational application No.

PCT/JP00/05844

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

ational application No.

PCT/JP00/05844

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	9	YES
	Claims	1-8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 5-331079, A (Kobe Steel, Ltd.), 14 December, 1993 (14.12.93)

Document 2: JP, 9-176054, A (Kobe Steel, Ltd.), 8 July, 1997 (08.07.97)

Document 3: JP, 9-278682, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 28 October, 1997 (28.10.97)

Document 4: JP, 48-5767, A (Teijin Limited), 24 January, 1973 (24.01.73)

Document 5: JP, 48-22449, A (Teijin Limited), 22 March, 1973 (22.03.73)

Claims 1, 3, 4 and 8

The subject matters of these claims do not appear to involve an inventive step in view of documents 1-5 cited in the ISR.

Documents 1-5 describe that a plurality of purifying means are combined to separate 2, 6-dialkylnaphthalene from a mixture containing various dialkylnaphthalene isomers and purifying it. Solid-liquid separation by means of press-filtration (under a pressure of 50 hPa or higher as described) after crystallization by cooling is described in document 1; solid-liquid separation after crystallization by cooling in document 2; cleaning of crystals, obtained by solid-liquid separation, with a suitable rinse liquid in documents 2 and 3; and crystallization by cooling and cleaning of deposited crystals with a solvent in documents 4 and 5 (cleaning with aliphatic hydrocarbon with a carbon number between 5 and 10 in document 5). Accordingly, a person skilled in the art could have easily conceived of purifying 2, 6-dimethyl-naphthalene out of a mixture containing isomers of dimethyl-naphthalene, a kind of dialkylnaphthalene, by combining these publicly-known purifying means.

Claim 2

The subject matter of claim 2 does not appear to involve an inventive step in view of documents 1-5 cited in the ISR.

Refer to the explanation given for claims 1, 3, 4 and 8.

To carry out the cleaning process a plurality of times in the solid-liquid separation step and to use the whole or a part of the cleaning mother liquid obtained from the second and subsequent cleaning processes as the solvent for use in the cleaning process before the said cleaning is practiced commonly and could have been easily conceived by a person skilled in the art.

Claims 5-7

The subject matters of claims 5-7 do not appear to involve an inventive step in view of documents 1-5 cited in the ISR.

Refer to the explanation given for claims 1, 3, 4 and 8 and the explanation given for claim 2.

As a working example of document 2, it is described that 2, 6-dimethyl-naphthalene is purified from a mixture containing 40% of 2, 6-dimethyl-naphthalene, 16% of 2, 7-dimethyl-naphthalene and 44% of

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

tional application No.

PCT/JP00/05844

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of Box V (Citations and explanations):

other isomers. In the technical field concerned, it is also a common practice to purify 2, 6-dimethyl-naphthalene out of a mixture with a low content of 2, 6-dimethyl-naphthalene. The purity of 2, 6-dimethyl-naphthalene mixture to be used, purifying means and the purity to be attained may be decided as required by a person skilled in the art.

Claim 9

The subject matter of claim 9 appears to be novel and to involve an inventive step in view of documents 1-5 cited in the ISR.

Documents 1-5 do not describe that a tube press is an effective means of press filtration and this feature could not have been easily conceived by a person skilled in the art.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年3月8日 (08.03.2001)

PCT

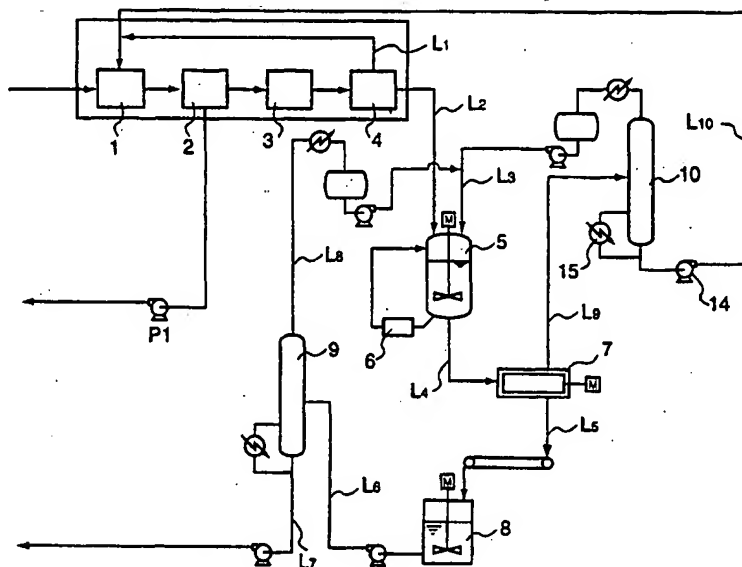
(10) 国際公開番号
WO 01/16061 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 15/24, 7/14, C07B 63/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本浩司 (YAMAMOTO, Koji) [JP/JP], 山本誠一 (YAMAMOTO, Sei-ichi) [JP/JP], 田中文晴 (TANAKA, Takeharu) [JP/JP]; 〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社 神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP). 元行正浩 (MOTOYUKI, Masahiro) [JP/JP], 吉田紳吾 (YOSHIDA, Shingo) [JP/JP]; 〒541-0051 大阪府大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式会社 神戸製鋼所 大阪支社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05844
- (22) 国際出願日: 2000年8月30日 (30.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/246299 1999年8月31日 (31.08.1999) JP (74) 代理人: 小谷悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号 ニチメンビル2階 Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒651-0072 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 Hyogo (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,

[続業有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE

(54) 発明の名称: 2,6-ジメチルナフタレンの製造方法



(57) Abstract: A method for producing a high purity 2,6-dimethylnaphthalene by subjecting a dimethylnaphthalene-containing mixture which contains 2,6-dimethylnaphthalene to crystallization by cooling and then to solid-liquid separation, and washing the resultant solid with a solvent, characterized in that the solid-liquid separation step comprises expression filtration. Preferably, a pressure of 10 kg/cm² or higher is employed for the expression filtration. The method can be used for producing a high purity 2,6-dimethylnaphthalene from a DMN mixture containing 2,7-dimethylnaphthalene in an amount of 5 mass % or more as a starting material, and further for producing a high purity 2,6-dimethylnaphthalene from a DMN mixture having a 2,6-dimethylnaphthalene content of 25 mass % or less as a starting material.

WO 01/16061 A1

MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開 類:

— 国際調査報告

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は2, 7-DMNを5質量%以上含有するDMN異性体含有混合物を出発原料として用いた場合であっても、高純度な2, 6-DMNを得ることのできる2, 6-DMNの製造方法の提供を目的とする。

本発明は2, 6-ジメチルナフタレンを含有するジメチルナフタレン含有混合物に冷却晶析を施し、固液分離して得られた固体成分を溶剤で洗浄処理することにより、高純度2, 6-ジメチルナフタレンを製造する方法であって、冷却晶析後の固液分離工程に圧搾濾過を組込んで行うことに要旨を有する。本発明方法において圧搾濾過の際の圧力は、 10 kg/cm^2 以上が望ましく、本発明方法を用いれば2, 7-DMNの含有量が5質量%以上であるDMN混合物を出発原料としても高純度2, 6-DMNを製造することができ、また2, 6-DMNの含有量が25質量%未満のDMN混合物に対して冷却晶析を行っても高純度2, 6-DMNを製造することができる。

明 細 書

2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法

技術分野

本発明は、ポリエステルなどの製造に用いられる2, 6-ナフタレンジカルボン酸の原料等として有用な2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法に関するものである。

背景技術

ポリエチレンナフタレートを主体とする繊維やフィルム等の製造に用いられるポリエチレンナフタレートが優れた特性を発揮するには、重合原料のモノマー成分である2, 6-ナフタレンジカルボン酸が高純度のものであることが必要であり、従って該モノマー成分を得るための2, 6-ジメチルナフタレン（以下、メチル基の置換位置を問わずにジメチルナフタレンを言うときはDMNと略記する）も高純度であることが要望されている。尚、DMNには10種類の異性体が存在し、2, 6-DMNとしては他の9種類の異性体等をほとんど含まない高純度のもの（できれば99%以上）を用いることが望まれている。

上記2, 6-DMNの製造方法には、オルトキシレンとブタジエンから1, 5-DMNを製造し、それを異性化して得られる異性体混合物から2, 6-DMNを分離する方法や、ナフタレンまたはメチルナフタレンをメチル化した後に異性化し分離する方法等があり、更にはタール留分や石油留分から分離する方法等もある。但し、これらの留分や生成物は2, 6-DMN以外の多くの異性体を含むDMN異性体含有混合物である為、このDMN異性体含有混合物から2, 6-DMNを分離する必要がある。しかしながら、DMN異性体の沸点は非常に近接しており、有機化合物の分離精製に汎用されている蒸留操作だけで2, 6-DMNを高純度に精製することは困難である。

そこで、この2, 6-DMNの分離方法として、結晶化による方法や吸着による方法が提案されており、更には、ある種の有機化合物を用いて錯体を形成させて分離した後、この錯体を分解する方法や、これらの方法を組み合わせた方法等が提案されている。結晶化による冷却晶析法は、10種類のDMN異性体の中で2, 6-DMNの凝固点が最も高いという特性を利用するものであり、上記の方法の中では、冷却晶析法が最も簡便で、工業的分離方法として適している。但し、冷却晶析法のみで2, 6-DMN純度を99%以上の高純度まで高めるのは難しく、これに溶剤による処理などのプロセスを組み合わせる用いるのが一般的である。例えば特開昭48-5767号公報、特開昭48-22449号公報、特公昭50-22553号公報では、DMN異性体混合物を冷却晶析した後、吸引濾過により固液分離し、得られた固体成分を溶剤で溶解させ冷却晶析する方法が開示されている。しかしながら、これらの先行技術は、10種類のDMN異性体の中で、2, 6-DMN、1, 6-DMN、1, 5-DMNといった相互に異性化し易く、且つ分離し易いDMNを主体としたDMN混合物を出発原料としており、2, 6-DMNとの分離が困難な2, 7-DMNの量を5モル%（ほぼ5質量%と同量）未満に限定した特別なDMN混合物を用いるものである。通常のDMN製造工程で得られるDMN異性体含有混合物は、2, 7-DMNを5質量%以上含有することが一般的であり、前記先行技術に基づいて、2, 7-DMNを5質量%以上含有するDMN異性体含有混合物を出発原料として用いた場合には、高純度な2, 6-DMNを得ることは困難であった。

本発明は上記事情に着目してなされたものであって、2, 7-DMNを5質量%以上含有するDMN異性体含有混合物を出発原料として用いた場合であっても、高純度な2, 6-DMNを得ることのできる2, 6-DMNの製造方法を提供しようとするものである。

発明の開示

上記課題を解決することのできた本発明の2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法とは、2, 6-ジメチルナフタレンを含有するジメチルナフタレン含有混合物に冷却晶析を施し、固液分離して得られた固体成分を溶剤で洗浄処理することにより、高純度2, 6-ジメチルナフタレンを製造する方法であって、冷却晶析後の固液分離工程に圧搾濾過を組み込んで行うことを要旨とするものである。

また本発明は、2, 6-ジメチルナフタレンを含有するジメチルナフタレン含有混合物に冷却晶析を施し、固液分離して得られた固体成分を溶剤で洗浄処理することにより、高純度2, 6-ジメチルナフタレンを製造するに際して、該洗浄処理を複数回行ない、第2回以降の洗浄処理で得られる洗浄母液の全部または一部を、該洗浄より前の洗浄処理に用いる溶剤としてもよい。

この際、上記ジメチルナフタレン含有混合物が、ジメチルナフタレン異性体の混合物であってもよい。

本発明方法において上記圧搾濾過の圧力は、 10 kg/cm^2 以上が望ましく、圧搾濾過にはチューブプレスでおこなうことが推奨される。

更に2, 7-ジメチルナフタレンの含有量が5質量%以上であるジメチルナフタレン混合物を出発原料としてもよく、また2, 6-ジメチルナフタレンの含有量が25質量%未満のジメチルナフタレン混合物に対して冷却晶析を行ってもよく、いずれにしても高純度2, 6-ジメチルナフタレンを製造することができる。

特に、2, 6-ジメチルナフタレンの純度が80%以上である上記固体成分を溶剤で洗浄し、次いで固液分離と蒸留を行うことにより99%以上の高純度2, 6-DMNを得ることができる。

尚、洗浄に用いる上記溶剤としては、炭素数5～10の脂肪族炭化水素および／又は脂環族炭化水素を用いることが好ましい。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明方法の代表例を示す概略説明図である。

第 2 図は圧搾濾過の代表例であるチューブプレス方法を示す説明図である。

第 3 図は本発明の方法の代表例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

2, 7-DMN を 5 質量%以上含む DMN 異性体含有混合物を出発原料として、冷却晶析・濾過により 2, 6-DMN を分離する場合、DMN 異性体含有混合物を冷却して結晶化せしめると DMN 異性体含有混合物のスラリー粘度が高くなり、このスラリーを吸引濾過して 2, 6-DMN を得ようとしても、母液との分離効率が悪く、高純度の 2, 6-DMN を得ることが困難である。

本発明者らは、特に 2, 7-DMN を 5 質量%以上含む DMN 異性体含有混合物を出発原料に用い高純度 2, 6-DMN を得ることを最重要課題として鋭意研究を重ねた結果、冷却晶析後の固液分離工程に圧搾濾過を組み込むことにより、2, 7-DMN を 5 質量%以上含む DMN 異性体含有混合物を用いても高純度の 2, 6-DMN を製造することができることを見出し、本発明に想到した。

固液分離工程では、冷却晶析後スラリーを遠心分離など母液の一部を取り除く操作に供してから圧搾濾過を行なってもよく、あるいは冷却晶析後、得られたスラリーを直接圧搾濾過することが望ましい。

圧搾濾過方法には、チューブプレス、フィルタープレス、プレートプレス、ケージプレス、ベルトプレス、スクリュープレス、円板プレス等の方法があるが、工業的規模で大量に生産するにあたっては、高い圧力で圧搾を行うことのできる圧搾濾過方法が望ましく、 100 kg/cm^2 以上の高圧力を付加することのできるチューブプレスが特に好ましい。

なお、チューブプレスの基本原理は第 2 図の (a), (b) に示す通りであり、例えば、金網に炉布を巻いた孔あき円筒体 11 とその内側に設

けられたゴム製円筒体 1 2 を同心状に配置し、両円筒体間の環状の隙間にスラリー 1 3 を供給し、上記ゴム製円筒体内に高圧液体を送入して前記孔あき円筒体 1 1 の外側に濾液を搾り出すことによりスラリー 1 3 の圧搾を行うものである。上記チューブプレスは、污泥処理の分野等で利用されていたが、有機化学工業の分野では、生ゴム製のゴム膜が有機溶剤に溶けてしまうことから利用されなかった。但し、最近では上記ゴム膜として、有機溶剤に不溶性のフッ素系エラストマー（ポリフルオロカーボン；例えば、Du pont 社製「Viton」）が開発されており、本発明方法にもチューブプレスが適用可能である。

本発明において冷却晶析に供される DMN 異性体含有混合物としては、2, 7 - DMN を 5 質量% 以上含むものであっても差し支えないが、2, 6 - DMN 濃度は 10 質量% 以上のものが好ましく、出発原料の 2, 6 - DMN 濃度が 10 質量% 未満の場合には、2, 6 - DMN 純度の低い DMN 異性体含有混合物を蒸留し、2, 6 - DMN 濃度を 10 質量% 以上に濃縮することが望ましい。

この DMN 異性体含有混合物を冷却晶析にかけ、得られたスラリーを圧搾濾過により固液分離を行い、高純度の 2, 6 - DMN を得る。固体成分の DMN 異性体含有混合物結晶は溶剤中に投入して洗浄処理を行う。洗浄後のスラリー状結晶を遠心分離などの一般的な方法で固液分離し、分離された固体を蒸留操作にかけ、溶剤を除去することによって、高純度の 2, 6 - DMN を得ることができる。

尚、冷却晶析後の DMN 異性体含有混合物中には、2, 6 - DMN 以外にも 9 種の DMN 異性体や、その他のアルキルナフタレン類が含まれており、ほとんどの成分は液体の状態（一部は固体）で存在している。これらの異性体が固液分離後の結晶中に多く含まれると、その後の洗浄処理によっても高純度の 2, 6 - DMN を得ることは困難である。高純度の 2, 6 - DMN を得るためには、冷却晶析後の圧搾濾過によって、十分に固液分離を行うことが肝要である。従って、圧搾濾過時の圧力は高ければ高い程よく、 10 kg/cm^2 以上が望ましく、 50 kg/cm^2

m^2 以上であればより望ましく、 $80 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上であれば更に望ましい。

この冷却晶析及び圧搾操作によってDMN異性体含有混合物中の2, 6-DMN純度を80%以上にまで高めることが望ましい。2, 6-DMN純度が80%以上のDMN異性体含有混合物中に液体の状態で存在する不純物は、溶剤を用いた洗浄処理によって容易に除去することができ、最終的に99%以上の高純度を達成できる。この冷却晶析と圧搾濾過の操作を1回（以下、1回の操作を「単段」ということがある。）行っただけでは、2, 6-DMNの純度が80%以上にならない場合、冷却晶析と圧搾濾過の操作を繰り返し（以下、繰り返し操作を「多段」ということがある。）、DMN異性体含有混合物結晶中の2, 6-DMN純度を80%以上にまで高めることが望ましい。尚、2, 6-DMNと2, 7-DMNは構造や物性が似ているため、良く似た挙動を示し、固液分離後のDMN異性体含有混合物結晶中に固体の状態で存在する不純物の多くは2, 7-DMNであると考えられるが、2, 6-DMN純度を80%以上まで高め、結晶中の2, 7-DMN濃度を低くしておけば、液体で存在する2, 6-DMN、2, 7-DMN以外のDMN異性体やアルキルナフタレン類が溶媒の働きをして2, 7-DMNを溶かすため、この2, 7-DMNの多くも他の液状で存在する不純物と同様に、容易に除去することができる。逆に、2, 6-DMN純度が80%未満であると、結晶で存在する2, 7-DMNが増えてしまい、洗浄だけで除去することが困難になる。そして、固液分離後のDMN異性体含有混合物結晶中に微量、固体の状態で残存する2, 7-DMNに関しても、2, 6-DMNと2, 7-DMNでは2, 7-DMNの方が溶剤に対する溶解度が大きく、2, 7-DMNが優先的に溶剤中に溶け出すため、溶剤を用いた洗浄処理によって、DMN異性体含有混合物結晶中から2, 7-DMNを抽出除去することが可能である。

本発明で洗浄処理に用いられる溶剤は、操作温度条件において

液体であり、DMNとの分離が容易であれば特に制限はないが、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素が好適に用いられる。脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素の炭素数は5～10が好ましく、例えばヘキサンやオクタン等が挙げられる。

溶剤の使用量は2, 6-DMNを主たる成分とするDMN異性体含有混合物結晶に対して、質量にして好ましくは1/3倍量以上、より好ましくは1倍量以上、好ましくは50倍量以下、より好ましくは5倍量以下であればよい。また洗浄処理は、好ましくは-10℃以上、より好ましくは5℃以上、好ましくは45℃以下、より好ましくは30℃以下の温度範囲で行なうことが望ましい。

上述した様に溶剤を用いた洗浄処理によって、DMN異性体含有混合物結晶中から2, 7-DMNを抽出除去することが可能であるが、2, 7-ジメチルナフタレン濃度が高い場合、1回の洗浄処理では99%以上の高純度の2, 6-DMNが得られないことがある。この様な場合、洗浄処理を複数回行なうことによって、高純度に2, 6-DMNを精製することが可能となるが、単に溶剤を用いて洗浄処理を複数回行なっただけでは2, 6-DMNの収率が大幅に低下することがある。従ってこの様な収率低下を防ぐには、洗浄処理を複数回行なう際に、第3図で例示する様に第2回目以降の洗浄処理で得られる洗浄母液を、該洗浄処理より前の洗浄処理における洗浄溶剤として使用することによって、収率を低下させることなく2, 6-DMNの純度を向上させることが可能となる。

即ち洗浄処理で得られる洗浄母液は2, 6-DMNの飽和溶液であるので、この溶液を用いて洗浄を行なっても、新たに2, 6

—DMNが溶液中に溶け出すことが無いためである。一方、2, 6—DMN以外の不純物は飽和に達していないため、この溶液中に溶け出して来る。このため、洗浄処理で得られる洗浄母液をその洗浄処理以前の洗浄処理における洗浄溶剤として使用することで、2, 6—DMNの収率を低下させることなく、純度を向上させることが可能となる。

尚、この様な複数回の洗浄処理に供する固体成分は、冷却晶析を施し、上記した様な圧搾濾過によって得られたものが望ましいが、該圧搾濾過以外の方法によって固液分離し、得られた固体成分であってもよい。

本発明において、圧搾により得られたDMN異性体含有混合物結晶は大きなブロック状の固まりであり、これをそのまま溶剤中に導入して洗浄を行なっても、固まりの内部にある不純物を取り除くことが難しく、効率が良くない。このため、洗浄槽の外部に循環ポンプを設置し、洗浄槽内のスラリーを循環させ、湿式破碎機を用いて洗浄に供するケーキを破碎することにより洗浄効率を上げることが望ましい。

蒸留によって高純度2, 6—DMNから分離された溶剤や、固液分離によって分けられた溶剤は蒸留操作によって溶質を除去した後、洗浄処理に再利用することが可能である。

以下、本発明を図面を用いて説明するが、下記の説明図は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に基づいて設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲内に含まれるものである。

第1図は本発明の代表例を示す概略説明図であり、冷却晶析と圧搾濾過を2段にした場合の例である。

原料であるDMN異性体含有混合物は、第1冷却晶析装置1に導入されて、2, 6—DMNの凝固点以下に冷却された後、第1圧搾濾過装置2に送られる。冷却により得られた晶析物は、ここで液体（母液）と固体（結晶）に固液分離され、母液はポンプP1により系外または前工程

に送給される。一方、結晶は第2冷却晶析装置3に送られ、1段目同様に冷却によって晶析され、その後、第2圧搾濾過装置4において固液分離される。ここで母液はラインL₁を介して第1冷却晶析装置1に返送される。また、結晶はラインL₂を介して、洗浄槽5へ送られる。上記結晶は洗浄槽5において、ラインL₃から導入される溶剤と混合され、攪拌洗浄される。攪拌洗浄中、洗浄槽内のスラリーは外部の湿式破砕機6に送られ、ケーキの破砕が行なわれた後、洗浄槽5に戻される。攪拌洗浄後、スラリーはラインL₄を介して次の固液分離工程に送られる(以下、固液分離工程として遠心分離器を用いた例を示すが、その他の固液分離方法も適用可能である。)。遠心分離器7により固液分離された2, 6-DMNケーキはラインL₅を介して溶解槽8に送られ、そこで溶解後、ラインL₆を介して蒸留塔9に送られる。蒸留塔9では溶剤成分と、製品である高純度2, 6-DMNに分離される。高純度2, 6-DMNはラインL₇を介して製品として取り出される。一方、溶剤はラインL₈からラインL₃を介して洗浄槽5に返送される。

また、遠心分離器7により分離された溶剤はラインL₉を介して蒸留塔10に送られ、溶剤成分と、DMN混合物成分に分離される。上記溶剤成分はラインL₃を介して洗浄槽5に返送され、一方、上記DMN混合物成分はラインL₁₀を介して第1冷却晶析装置1に返送される。

また第3図は、洗浄処理を複数回行なう場合の2, 6-DMNの製造方法を例示する該略図であるが、洗浄処理は上述した通り、目的に応じて洗浄処理回数を増減することが可能である。上述した様に圧搾濾過にて固液分離して得られた結晶(固体成分)は、ラインL₂を介して洗浄槽5Aへ送られる。上記結晶は洗浄槽5Aにおいて、ラインL₃から導入される溶剤と混合され、攪拌洗浄される。攪拌洗浄中、洗浄槽内のスラリーは外部の湿式破砕機6に送られ、ケーキの破壊が行なわれた後、洗浄槽5Aに戻される。攪拌洗浄後、スラリーはラインL₄を介して次の固液分離工程(遠

心分離器 7) に送られる。遠心分離器 7 A により固液分離された 2, 6-D M N ケーキは L_6 を介して第 2 洗浄槽である洗浄槽 5 B へ送られる。

また、遠心分離器 7 A により分離された洗浄母液はライン L_5 を介して蒸留塔 9 に送られ、溶剤成分と低純度 2, 6-D M N に分離される。尚、蒸留塔 9 によって分離された溶剤成分はライン L_8 からライン L_{11} を介して第 2 洗浄槽である洗浄槽 5 B へ送られる。洗浄槽 5 B ではライン L_{11} から導入される溶剤と混合され、洗浄槽 5 A と同様の攪拌洗浄が行なわれる。攪拌洗浄後、スラリーは固液分離工程に送られる。ここでは固液分離工程に遠心分離器を用いた例を示すが、その他の固液分離方法も適用可能である。遠心分離機 7 B により固液分離された 2, 6-D M N ケーキはライン L_9 を介して溶融槽 8 に送られ、そこで溶融後、ライン L_{10} を介して蒸留塔 9 B に送られ、溶剤成分と、高純度 2, 6-D M N に分離される。上記溶剤成分はライン L_{11} を介して洗浄槽 5 B に返送される。

尚、遠心分離機 7 B により分離された溶剤はライン L_{12} を介して洗浄槽 5 A に返送される。また蒸留塔 9 B からライン L_{13} を介して製品である高純度 2, 6-D M N が得られる。

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記の実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に基づいて設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲内に含まれるものである。なお以下の各実施例及び比較例における「%」は「質量%」である。

実施例 1

表 1 に示す組成の原料 (D M N 異性体含有混合物) を 9℃ にて結晶を析出させ、約 100 k g / c m² で圧搾濾過することにより、表 1 に示

すような組成のDMN異性体含有混合物ケーキを得た。このDMN異性体含有混合物結晶100gとノルマルヘキサン200gを、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコにとり、温度30℃で1時間攪拌した。その後、吸引濾過により結晶を分離した後、結晶の上からきれいな溶剤100gを注いだ。得られた結晶をガスクロマトグラフィーにより分析したところ表1に示す組成の結晶を得た。「その他不純物」としては、メチルナフタレン、エチルナフタレン、その他DMN類相当の沸点を持つ炭化水素類などが含まれる。

表 1

組成 (質量%)	原料	冷却晶析・圧搾 濾過後ケーキ	冷却晶析・圧搾 濾過後濾液	洗浄後結晶 (実施例1)
2,6-DMN	11.68	75.72	9.30	97.66
2,7-DMN	12.03	10.54	12.09	2.34
他DMN異性体	26.23	6.01	6.01	検出下限以下
その他不純物	50.06	7.93	7.93	検出下限以下
合計	100.00	100.00	100.00	100.00

尚、洗浄前のケーキ中の2,6-DMNに対する収率は65.71%であった。本発明によれば、高純度の2,6-DMNが高い収率で得られることが分かる。

実施例 2

表2に示す組成の原料(DMN異性体含有混合物)を1段目は15℃、2段目は70℃にて結晶を析出させ、夫々の冷却晶析後に約100kg/cm²で圧搾濾過を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、表2に示すような組成のDMN異性体含有混合物ケーキと洗浄後結晶を得た。

表 2

組成 (質量%)	原料	冷却晶析 1段後 ケーキ	冷却晶析 1段後 濾液	冷却晶析 2段後 ケーキ	冷却晶析 2段後 濾液	洗浄後結晶 (実施例2)
2, 6-DMN	11.68	58.00	11.21	80.04	52.61	99.16
2, 7-DMN	12.03	6.00	12.09	4.92	6.28	0.80
他DMN異性体	26.23	15.00	26.34	13.36	15.44	検出下限以下
その他不純物	50.06	21.00	50.35	2.58	25.66	0.04
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

洗浄前のケーキ中の2, 6-DMNに対する収率は65.05%であった。本発明によれば、高純度の2, 6-DMNが高い収率で得られることが分かる。

実施例 3

表3に示す組成の原料(DMN異性体含有混合物)を1段目は3℃で結晶を析出させ、遠心分離で固液分離後、2段目は65.8℃にて結晶を析出させ、チューブプレスを用いて、操作圧力100kg/cm²で圧搾濾過を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、表3に示すような組成のDMN異性体含有混合物ケーキと洗浄後結晶を得た。尚、チューブプレスにはアシザワ(株)製TPS-1[温度調節機能付き]、ろ過面積:0.45m²、内容量:17リットル]を用いた。

表 3

組成 (質量%)	原料	冷却晶析 1段後 ケーキ	冷却晶析 1段後 濾液	冷却晶析 2段後 ケーキ	冷却晶析 2段後 濾液	洗浄後結晶 (実施例3)
2, 6-DMN	10.98	41.1	8.0	95.56	35.73	100.00
2, 7-DMN	12.56	14.7	12.1	2.73	16.73	検出下限以下
その他不純物	76.50	44.3	79.9	1.71	47.50	検出下限以下
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

洗浄前のケーキ中の2, 6-DMNに対する収率は77.24%であ

った。本発明によれば、高純度の2, 6-DMNが高い収率で得られることが分かる。

実施例 4

表4に示す組成の原料(DMN異性体含有混合物)を29℃にて結晶を析出させ、約100 kg/cm²で圧搾濾過を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、表4に示すような組成のDMN異性体含有混合物ケーキと洗浄後結晶を得た。

表 4

組成 (質量%)	原料	冷却晶析・圧搾 濾過後ケーキ	冷却晶析・圧搾 濾過後濾液	洗浄後結晶 (実施例4)
2, 6-DMN	20.46	83.93	14.19	99.10
2, 7-DMN	10.53	4.74	11.72	0.78
他DMN異性体	22.45	4.32	25.49	0.12
その他不純物	46.56	7.01	48.60	検出下限以下
合計	100.00	100.00	100.00	100.00

洗浄前のケーキ中の2, 6-DMNに対する収率は66.66%であった。本発明によれば、高純度の2, 6-DMNが高い収率で得られることが分かる。

実施例 5

以下の様にして洗浄母液の返送を含む複数段洗浄を実施した。

- ①表5に示す組成の原料(DMN異性体混合物)を32℃にて結晶析出させ、約100 kg/cm²で圧搾濾過することにより、表5に示すような組成のDMN異性体混合物ケーキを得た。
- ②このDMN異性体混合物結晶545 gとノルマルヘキサン660 gを、攪拌機を取りつけたセパラブルフラスコにとり、温度30℃で1時間攪拌した。その後圧搾濾過により結晶を分離し、母

液を回収した。

③次いで、①で得られたDMN異性体混合物結晶165gと、②で得られた母液660gとを用い、温度を35℃とした以外は②と同様の洗浄処理を行なった。その後、遠心分離により結晶を分離した。

④更に、③で得られた結晶128gとノルマルヘキサン411gとを用いて②と同様の洗浄処理を行なった。その後、圧搾濾過により結晶を分離し、得られた結晶をガスクロマトグラフにより分析したところ表5に示す組成であった。洗浄前のケーキ中の2, 6-DMNに対する収率は45%であった。

表 5

組成 (質量%)	原料	冷却 晶析後 ケーキ	冷却 晶析後 濾液	1段洗浄後 結晶 (実施例中②)	2段洗浄後 結晶 (実施例中④)
2, 6-DMN	21.84	81.77	15.39	97.76	99.05
2, 7-DMN	18.76	7.76	18.49	1.98	0.87
他DMN異性体	57.46	9.93	61.18	0.26	0.08
その他不純物	4.43	0.54	4.94	検出下限以下	検出下限以下
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

比較例 1

表6に示す組成の原料(DMN異性体含有混合物)を26℃にて結晶析出させ、約2kg/cm²で加圧しながら吸引濾過を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、表6に示すような組成のDMN異性体含有混合物ケーキと洗浄後結晶を得た。

表 6

組成 (質量%)	原料	冷却晶析・吸引 濾過後ケーキ	冷却晶析・吸引 濾過後濾液
2, 6-DMN	21.95	37.74	15.09
2, 7-DMN	10.45	7.50	11.24
その他不純物	67.50	54.76	73.67
合計	100.00	100.00	100.00

得られた洗浄後結晶の 2, 6-DMN 純度は 70% 未満であった。

産業上の利用可能性

本発明は以上の様に構成されており、本発明の方法を用いれば 2, 7-DMN の含有量が 5 質量% 以上である DMN 混合物を出発原料としても高純度 2, 6-DMN を製造することができ、また 2, 6-DMN の含有量が 25 質量% 未満の DMN 混合物に対して冷却晶析を行っても高純度 2, 6-DMN を製造することができる。特に、2, 6-DMN の純度が 80% 以上である固体成分を溶剤で洗浄し、次いで固液分離と蒸留を行うことにより 99% 以上の高純度 2, 6-DMN を得ることができる。

請求の範囲

1. 2, 6-ジメチルナフタレンを含有するジメチルナフタレン含有混合物に冷却晶析を施し、固液分離して得られた固体成分を溶剤で洗浄処理することにより、高純度2, 6-ジメチルナフタレンを製造する方法であって、

冷却晶析後の固液分離工程に圧搾濾過を組込んで行うことを特徴とする2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法。

2. 2, 6-ジメチルナフタレンを含有するジメチルナフタレン含有混合物に冷却晶析を施し、固液分離して得られた固体成分を溶剤で洗浄処理することにより、高純度2, 6-ジメチルナフタレンを製造する方法であって、

該洗浄処理を複数回行ない、第2回以降の洗浄処理で得られる洗浄母液の全部または一部を、該洗浄より前の洗浄処理に用いる溶剤とすることを特徴とする2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法。

3. 前記ジメチルナフタレン含有混合物がジメチルナフタレン異性体の混合物である請求項1または2に記載の製造方法。

4. 10 kg/cm^2 以上の圧力で圧搾濾過を行う請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

5. 2, 7-ジメチルナフタレンの含有量が5質量%以上であるジメチルナフタレン含有混合物を出発原料とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

6. 2, 6-ジメチルナフタレンの含有量が25質量%未満のジメチルナフタレン含有混合物に対して冷却晶析を行う請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

7. 2, 6-ジメチルナフタレンの純度が80%以上である上記固体成分を溶剤で洗浄し、次いで固液分離と蒸留を行うことにより99%

以上の高純度 2, 6-ジメチルナフタレンを得る請求項 1～6 のいずれかに記載の製造方法。

8. 洗浄に用いる溶剤が、炭素数 5～10 の脂肪族炭化水素および／又は脂環族炭化水素である請求項 1～7 のいずれかに記載の製造方法。

9. 圧搾濾過をチューブプレスにて行なう請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C15/24, C07C7/14, C07B63/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C15/24, C07C7/14, C07B63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 5-331079, A (株式会社神戸製鋼所) 14. 12月. 1993 (14. 12. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8 9
Y A	JP, 9-176054, A (株式会社神戸製鋼所) 8. 7月. 1997 (08. 07. 97) 特許請求の範囲 &EP, 939068, A1	1-8 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 10. 00

国際調査報告の発送日

31. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区千代田4番2号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 智

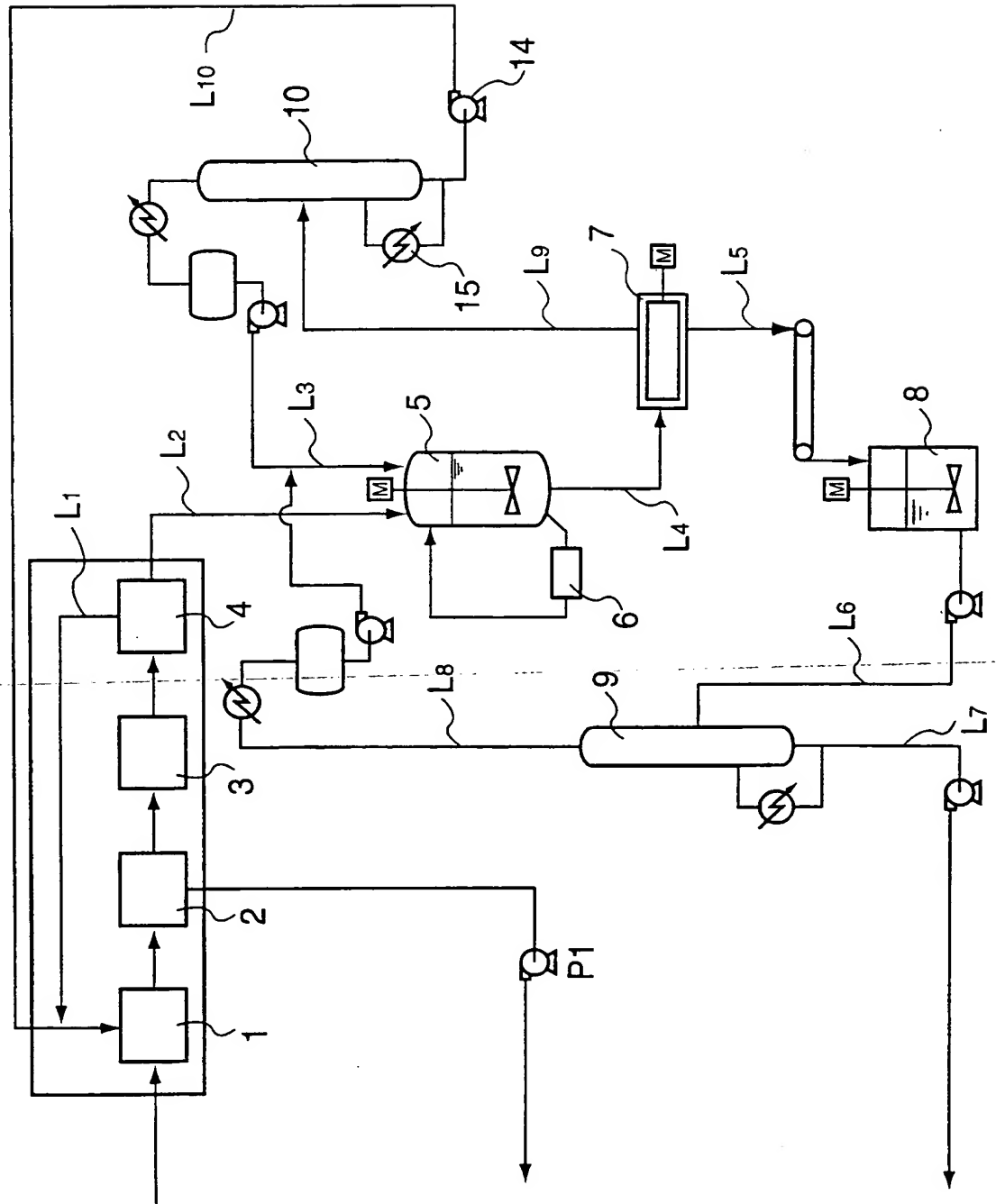
4H

8519

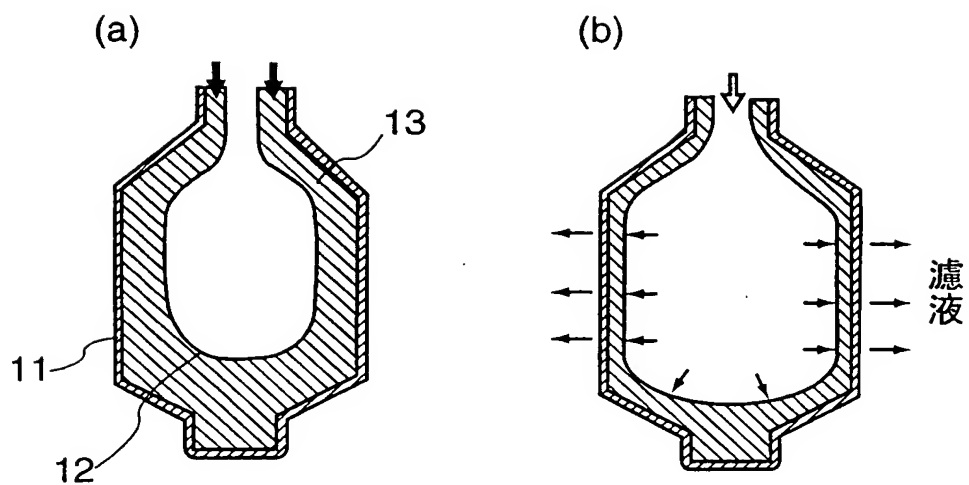
登録番号 02-2591-1101 内線 3449

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P, 9-278682, A (三菱瓦斯化学株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 特許請求の範囲、段落番号【0016】 &US, A, 5948949	1-8 9
Y A	J P, 48-5767, A (帝人株式会社) 24. 1月. 1973 (24. 01. 73) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8 9
Y A	J P, 48-22449, A (帝人株式会社) 22. 3月. 1973 (22. 03. 73) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8 9

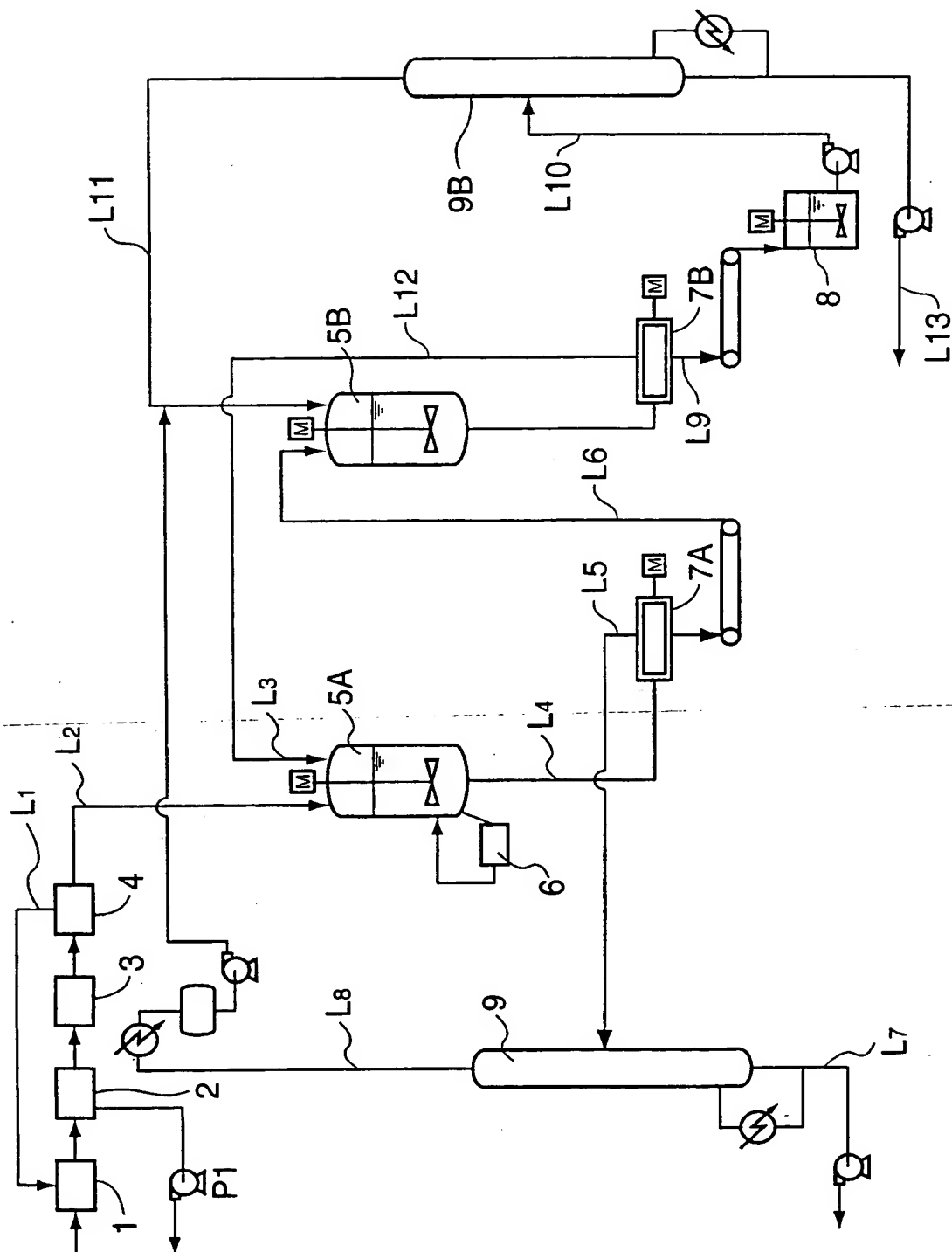
第1図



第2図



第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C15/24, C07C7/14, C07B63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C15/24, C07C7/14, C07B63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 5-331079, A (Kobe Steel, Ltd.), 14 December, 1993 (14.12.93), Claims (Family: none)	1-8 9
Y A	JP, 9-176054, A (Kobe Steel, Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims & EP, 939068, A1	1-8 9
Y A	JP, 9-278682, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. No. [0016] & US, A, 5948949	1-8 9
Y A	JP, 48-5767, A (Teijin Limited), 24 January, 1973 (24.01.73), Claims (Family: none)	1-8 9
Y A	JP, 48-22449, A (Teijin Limited), 22 March, 1973 (22.03.73), Claims (Family: none)	1-8 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2000 (16.10.00)

Date of mailing of the international search report
31 October, 2000 (31.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.